

# Development of Synthetic Methods of Silole Derivatives

著者	菅野 研一郎
号	44
学位授与番号	1854
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/38850">http://hdl.handle.net/10097/38850</a>

氏名・(本籍)	菅 野 研一郎
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第1854号
学位授与年月日	平成13年3月26日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)化学専攻
学位論文題目	Development of Synthetic Methods of Silole Derivatives (シロール誘導体合成法の開発)
論文審査委員	(主査) 教授 吉 良 満 夫 教授 宮 仕 勉, 山 本 嘉 則 助教授 坂 本 健 吉

## 論文目次

General Introduction

Chapter 1. An Efficient Synthetic Method of Siloles via Direct Reactions of Zirconacyclopentadienes with Halosilanes

Chapter 2 Synthesis and Photophysical Properties of 2,5-Bis(2-arylethenyl)siloles

Chapter 3 Synthesis, Structure and Properties of Oligo(1,1-silole)s

## 論文内容要旨

序章

シロール(シラシクロペンタジエン)は、シクロペンタジエンの一炭素をケイ素に置き換えた類縁体である。シロールは、その電子的特徴として、電子受容性が大きいという興味深い性質を持っていることが知られており、新しい機能性材料の構成要素として注目されている。

シロールの機能性を制御するためには、種々の誘導体を合成することが必要となるため、近年においても新しい合成法の開発が行われている。しかし、いずれの合成法も導入できる置換基に制約があることや、操作が煩雑であるなどの欠点を持っており、より簡便でかつ一般性のあるシロールの合成法が望まれていた。

そこで本研究では、シロールの新しい合成法の開発と、それを応用した新しいシロール誘導体の合成を行い、さらに合成した新規シロール誘導体の物性について研究を行った。

## 第1章 ジルコナシクロペンタジエンとハロシランとの直接反応によるシロールの効率的合成法

ジルコナシクロペンタジエンに対し、一連の典型元素ハロゲン化物を反応させると、対応する複素環化合物が高収率で生成することが知られている。しかし、この方法はこれまで、シロールの合成法には適さないと考えられており、あまり用いられていなかった。これに対し本章では、反応条件を種々検討した結果、ジルコナシクロペンタジエンとハロシランとの直接反応が室温でも速やかに進行し、対応するシロールを高収率で与えることを見出した。

表1には、ジルコナシクロペンタジエン**1**と一連のハロシランとの反応の結果を示した。entry 1に示したように、ハロシランとしてジクロロメチルシランを用い、クロロホルム中でジルコナサイクル**1**と混合したところ、反応は室温で進行し、対応するシロールが88%という高い収率で生成した。また、entry 2に示したように、溶媒をジクロロメタンに変えると、収率がさらに向上した。これに対し、ベンゼンやTHF中では、反応の進行がきわめて遅くなった。別のハロシランも検討したところ、ジクロロフェニルシランや四フッ化ケイ素でも良好な結果が得られた。以上の結果から、この直接反応は、かさの小さなハロシランを用いることと、ハロゲン系溶媒を用いることが重要であることが分かった。

表2には、他のジルコナシクロペンタジエンを用いた場合の結果を示した。これらは、ジクロロシランと反応させることによって、対応するシロールへと高収率で変換することができた。

この反応は、ジルコニウム-炭素結合とケイ素-ハロゲン結合との間の $\sigma$ 結合メタセシス機構で進行すると考えられる。その遷移状態では、式4に示したような4中心型の構造を経由すると考えられるが、ジルコニウム上のシクロペンタジエニル基やジエン上の置換基と、ハロシランとの立体反発が大変大きいことが予想される。そのため、かさの小さなハロシランであれば、穏和な条件で反応することができたと考えられる。

このように、従来はシロールの合成に適さないと考えられていた反応が、用いるハロシランと溶媒を適切に選択することにより、非常に効率的なシロール合成法になることが分かった。

ケイ素上がハロゲン化されたシロールは、他のシロール誘導体の合成中間体として、非常に重要な化合物である。そこで、上で述べた反応から得られた1-ヒドロシロールを、対応する1-クロロシロールへと変換することを試みた。種々反応条件を検討した結果、触媒量の塩化パラジウム存在下に、塩化アリルを溶媒として反応を行うのが最適であることが分かった。表3に示したように、この条件を適用することで、目的の1-クロロシロールが、いずれも高収率で得られることが分かった。また、式6に示したように、ジルコナサイクルとハロシランとの反応から、シロールの混合物が生成する場合でも、このクロロ化反応を用いることによって、単一のシロール**4**へと変換することができた。

## 第2章 2,5-ビス(2-アリールエテニル)シロールの合成および光物理的性質

スチルベンやポリ(*p*-フェニレンビニレン)に代表されるように、芳香環とビニレンとを交互に連結した化合物は、興味深い光化学的性質を示すため、導電性材料、有機電界発光素子、そして有機非線形光学材料としての応用が活発に研究されている。シロールとビニレンとを連結した化合物も、シロールの特異な電子状態を反映して、さらに興味深い物性を示すことが期待される。

そこで本章では、第1章で述べたシロール合成反応を応用して、一連のアリール基を有する2,5-ビス(2-アリールエテニル)シロールを合成した。また、その光物性についても考察した。

一連の2,5-ビス(2-アリールエテニル)シロールの合成は、スキーム1に示したように、第1章で述べたシロール合成法を応用して行った。表4には、得られたシロール**5a-d**の吸収および発光スペクトルデータを示した。これらは、およそ440から460 nm付近に吸光係数3万以上の強い吸収帯を示した。発光スペクトルはおよそ580から620 nm付近に観測され、それらの発光の量子収率は、0.01 - 0.17と見積もら

れた。なお、ジスチリルベンゼンやその複素環誘導体は、350 - 380 nm 付近に吸収極大を示すことが報告されているが、シロール **5a-d** は、それらよりもはるかに長波長側に吸収帯を持つことが分かる。これは、シロールが分子全体の LUMO 準位を低下させたことにより、HOMO - LUMO エネルギー差が狭まったためである。このことから、ビニレン鎖で連結した化合物でもシロールの電子的特徴が顕著に現れることが明らかとなった。

シロール **5a** のスペクトルデータを、同じ骨格を有するシロール **6** のものと比較すると、これらは同じ骨格を持っているが、**5a** は **6** に比べて大きなストークスシフトを示すことが分かった。そこで、この原因について、半経験的理論計算から考察を行った。その結果、両者の電子状態にはほとんど違いが見られなかったが、図 1 に示したように、その最適化構造に顕著な差が見られた。**5a** では、2,5-位のスチリル基が、シロール環平面に対して  $10.8^\circ$  ねじれた配座を有していたが、**6** では  $1.0^\circ$  しかねじれておらず、ほとんど同一平面に位置していた。このことから、シロール **5a** では、励起状態ではスチリル基がねじれたフランク-コンドン状態から、ねじれ角がより小さい配座へと緩和していると予想され、これが大きなストークスシフトの原因であると推測される。このように、3,4-位の置換基の立体的影響が、ジスチリルシロールの発光特性に影響を与えることが明らかとなった。

### 第3章 オリゴ (1,1-シロール) の合成、構造、および物性

ポリ (1,1-シロール) は、電子供与性の高いポリシランと、電子受容性の高いシロールとを融合した化合物であり、新しいタイプのポリシランとしてその物性に大きな関心が集まっている。本研究と前後して、現在までに種々のポリ (1,1-シロール) 誘導体の合成されているが、それらにおけるケイ素主鎖の  $\sigma$  共役系と、シロールの  $\pi$  電子系との  $\sigma - \pi$  相互作用について詳しく議論はされていなかった。そこで本研究では、一連のオリゴ (1,1-シロール) を合成し、その構造および吸収スペクトルの解析から、これらにおける  $\sigma - \pi$  共役について考察した。

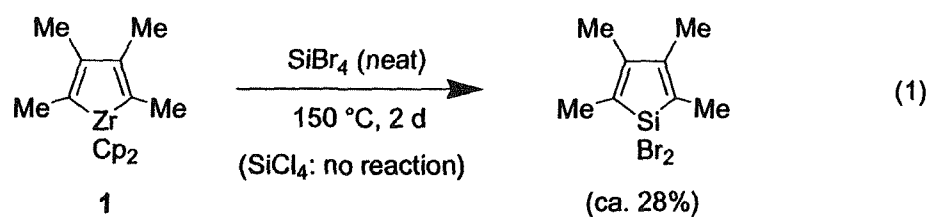
一連のオリゴ (1,1-シロール) は、式 7 および 8 に示したように、シロールのアニオン種を鍵中間体として合成した。これらの反応から、シロールユニットが 5 個までのオリゴ (1,1-シロール) を合成単離することができた。

図 2 および 3 には、オリゴ (1,1-シロール) **9c** および **9d** の構造解析の結果を示した。これらオリゴ (1,1-シロール) のケイ素主鎖は、いずれもオールアンチ配座であり、 $\sigma$  共役が最も効果的に発現する構造を有していることが分かった。また、向き合った  $\pi$  平面間の面間距離は、それぞれ 3.7, 3.9 Å であったが、この値から、向かい合う  $\pi$  軌道同士の相互作用は、非常に弱いことが推測された。

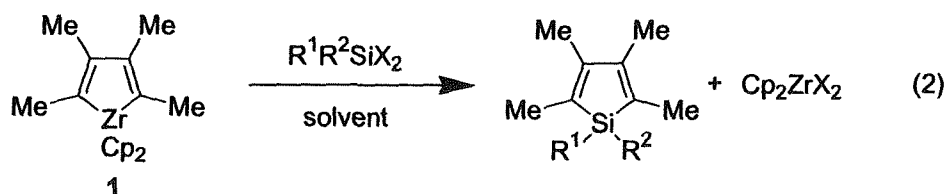
図 4 には、得られたオリゴ (1,1-シロール) **9a-e** のヘキサン中室温における UV スペクトルを示した。関連化合物との比較や、スペクトルの波形解析の結果から、各吸収帯はそれぞれ、 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $\sigma \rightarrow \pi^*$ 、および  $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移であると帰属することができた。

図 5 には、オリゴ (1,1-シロール) の定性的な分子軌道相関図を、ビシロール **9b** を例にして示した。ケイ素-ケイ素結合の  $\sigma$  軌道は、高いエネルギー準位にあるため、ジェン  $\pi^*$  軌道と相互作用すると考えられる。これにより、オリゴ (1,1-シロール) の  $\sigma$  (Si-Si) 軌道は、元のオリゴシランよりも安定化されるが、これはケイ素鎖が長くなったときの  $\sigma$  (Si-Si) 軌道準位の上昇を抑制する。一方、ジェン  $\pi^*$  軌道は、ケイ素-ケイ素結合の  $\sigma$  および  $\sigma^*$  軌道の両方と相互作用する事になるが、これら両方の効果は相殺するため、ジェン  $\pi^*$  軌道のエネルギー準位は余り変化しないと考えられる。以上の軌道相互作用を考慮することで、図 5 に示した UV スペクトルの特徴が説明できる。

このように、ケイ素鎖の  $\sigma$  軌道とシロールの  $\pi$  軌道との相互作用を考慮する事から、オリゴ (1,1-シロール) の電子的特徴を明らかにすることができた。



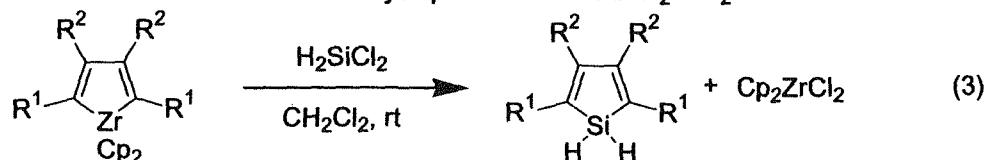
**Table 1.** Reactions of Zirconacyclopentadiene **1** with Various Halosilanes

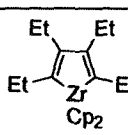
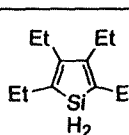
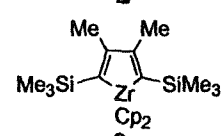
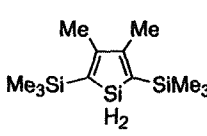
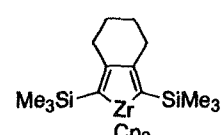
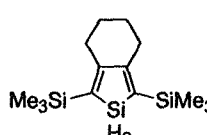


entry	R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> SiX <sub>2</sub>	solvent	time	temp.	silole		yield (%) <sup>a</sup>
					R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	
1	MeHSiCl <sub>2</sub>	CDCl <sub>3</sub>	1 d	rt	Me	H	88
2	MeHSiCl <sub>2</sub>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1 d	rt	Me	H	98
3	MeHSiCl <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	1 d	50 °C	Me	H	ca. 50
4	MeHSiCl <sub>2</sub>	THF- <i>d</i> <sub>8</sub>	6 d	50 °C	Me	H	ca. 70
5	PhHSiCl <sub>2</sub>	CDCl <sub>3</sub>	1 d	rt	Ph	H	89
6	SiF <sub>4</sub>	CDCl <sub>3</sub>	1 d	rt	F	F	96

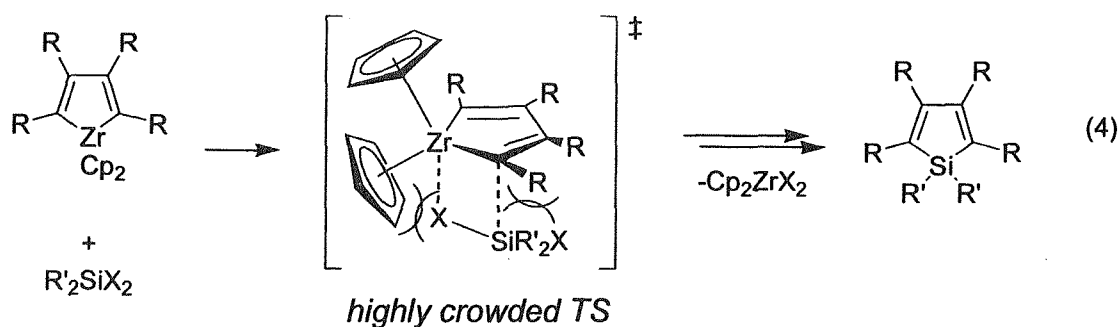
<sup>a</sup>Determined by <sup>1</sup>H NMR.

**Table 2.** Reactions of Various Zirconacyclopentadienes with H<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>

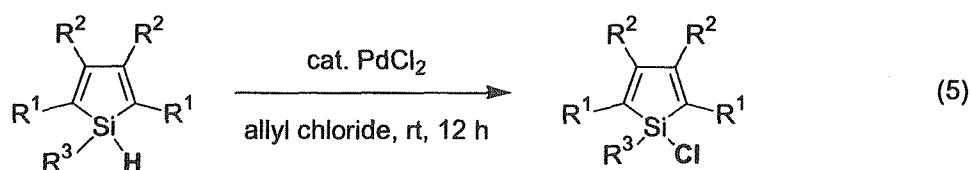


entry	zirconacycle	time	silole	yield (%) <sup>a</sup>
1	 $\begin{array}{c} \text{Et} \quad \text{Et} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Et} \quad \text{Zr} \quad \text{Et} \\ \text{Cp}_2 \end{array}$ $\mathbf{2}$	5 min	 $\begin{array}{c} \text{Et} \quad \text{Et} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Et} \quad \text{Si} \quad \text{Et} \\ \text{H}_2 \end{array}$	93
2	 $\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{Zr} \quad \text{SiMe}_3 \\ \text{Cp}_2 \end{array}$ $\mathbf{3a}$	1 d	 $\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \\ \text{H}_2 \end{array}$	97
3	 $\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cp}_2 \end{array}$ $\mathbf{3b}$	1 d	 $\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2 \end{array}$	96

<sup>a</sup>Isolated yield.

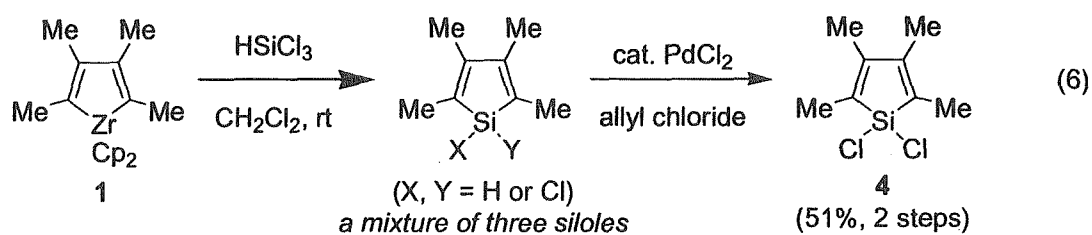


**Table 3.** Chlorination of the Si-H functionality of Siloles

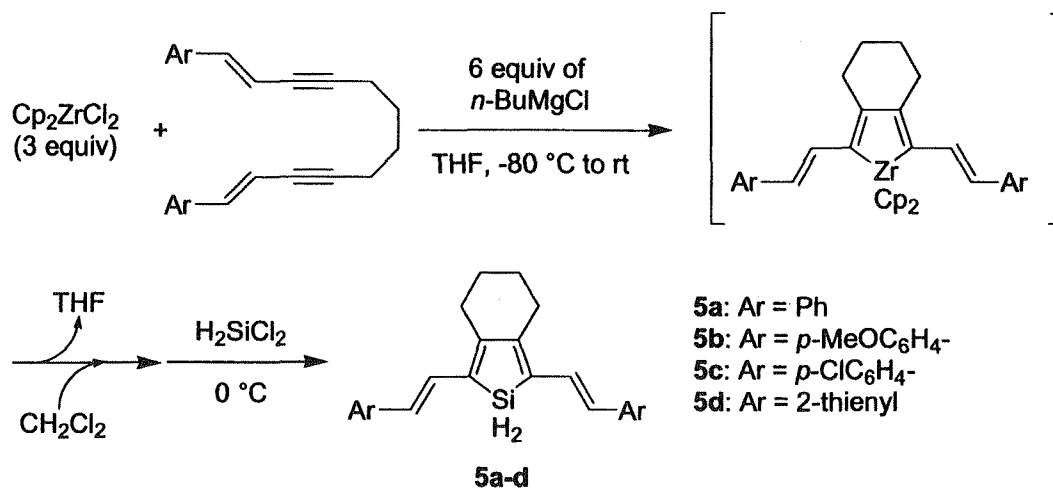


entry	hydrosilole	chlorosilole	temp.	yield(%) <sup>a</sup>
1			rt	82
2			rt	95
3			rt	92
4			45 °C	91
5			45 °C	94

<sup>a</sup> Isolated yield.



Scheme 1

Table 4. Absorption and Emission Spectral Data of Bis(2-arylethenyl)siloles in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at rt

silole	absorption		emission	
	$\lambda_{\max}$ / nm	$\epsilon$ / cm <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup>	$\lambda_{\max}$ / nm	$\Phi_f^a$
5a (Ar = Ph)	444	35500	578	0.17
5b (Ar = 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -)	456	31900	589	0.09
5c (Ar = 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -)	449	33600	582	0.15
5d (Ar = 2-thienyl)	465	36300	624	0.01

<sup>a</sup>Determined with reference to Cl<sub>2</sub>Ru(bpy)<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>O ( $\Phi_f$  = 0.042).

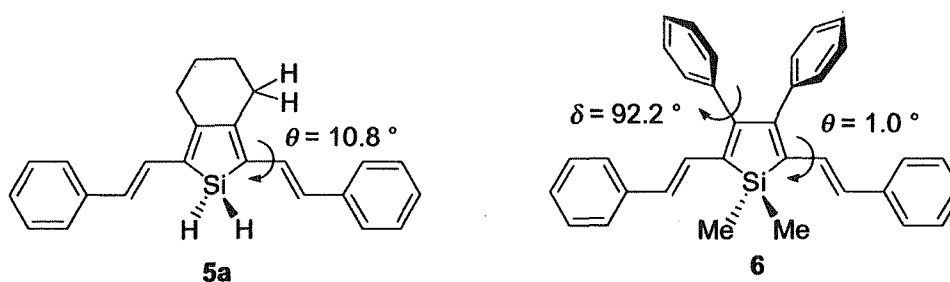
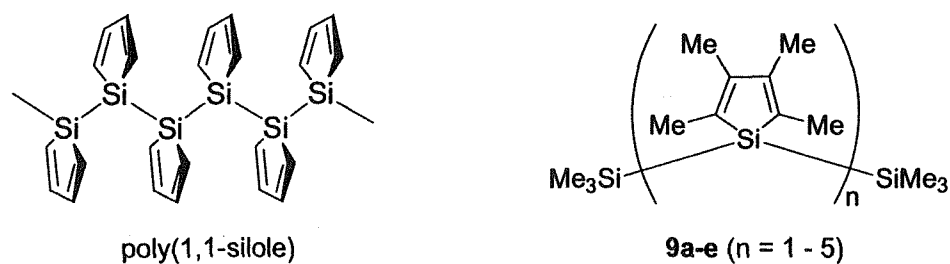


Figure 1. Dihedral angles of siloles 5a and 6 based on PM3 calculations.



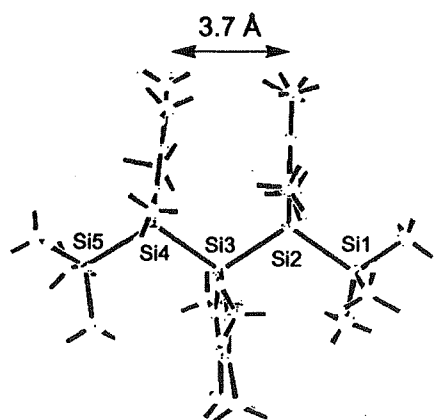
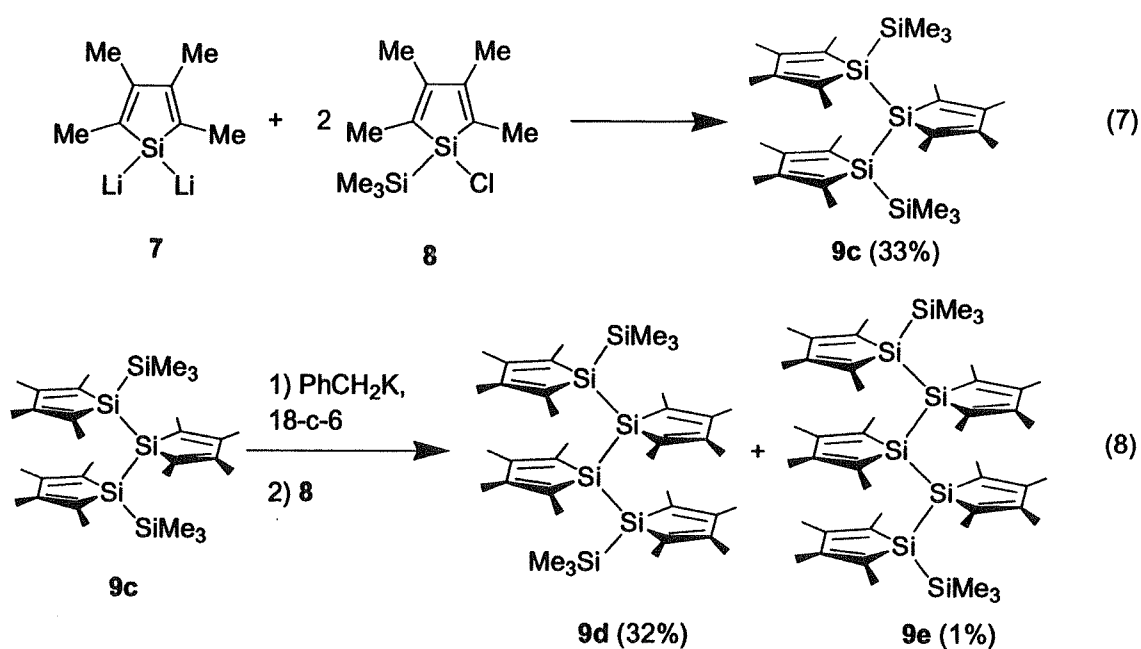


Figure 2. Molecular structure of **9c**.

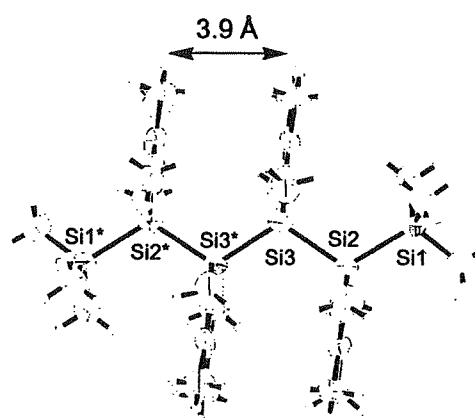


Figure 3. Molecular structure of **9d**.

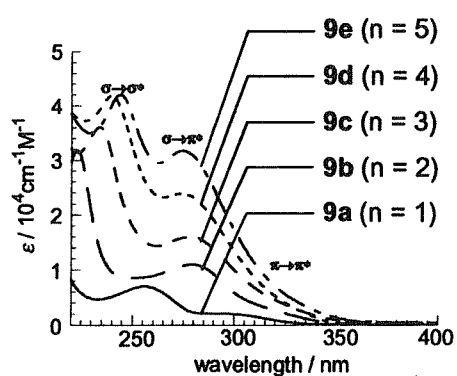


Figure 4. UV spectra of oligo(1,1-silole)s **9a-e** in hexane at rt.

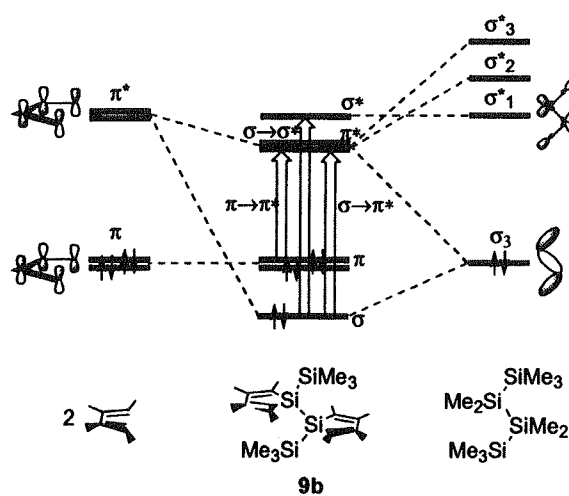


Figure 5. MO interaction diagram of bisilole **9b**.



## 論文審査の結果の要旨

シロール（シラシクロペンタジエン）類は電子受容性の高い環状 $\pi$ 電子系として機能性材料への応用などの観点から重要な物質である。菅野君提出の論文ではシロール類の一般的合成法が開発され、これを応用して $\pi$ 系を拡張した新規シロール誘導体やシロール環を連結したオリゴシラン類が合成され、これらの特異な物性が明らかにされた。

第1章ではジルコナシクロペンタジエン類とハロシラン類との直接反応を再検討することにより、これを一般性の高い優れたシロール合成法として確立した。従来この方法は、魅力的ではあるがシロール合成には適さないことが、共通認識となっていた。しかし、菅野君は反応機構の詳細な考察により、ケイ素上の置換基のかさ高さを低減し、溶媒を選択することで、困難を克服できることに着想し、優れた合成法とすることに成功した。さらに、この方法で得られるヒドロシロール類のケイ素上水素を塩素置換基に変換する方法を開発した。このようにして、ジルコナサイクルを経由して有用な1-クロロシロール類に導く、発展性の高い合成経路を確立した。

第2章では第1章のシロール合成法を適用し、一連のアリール基を有する2,5-ビス（2-アリールエテニル）シロール合成に成功した。また、得られたシロール類の光物性について考察した。これら2,5-ビス（2-アリールエテニル）シロール類の吸収および発光スペクトルでは、高い電子受容性を持つシロール $\pi$ 系と2,5-位の $\pi$ 電子系との相互作用によって、極めて長波長側に吸収帯を持つこと、ストークスシフトの大きい発光を示すことなど、興味深い特徴が明らかにされている。

さらに、第3章ではシロール環の連結したオリゴシラン類として、シロール単位を1～5個有するオリゴ（1,1-シロール）を系統的に合成単離することに成功した。X線結晶解析等により、これらオリゴ（1,1-シロール）のケイ素主鎖がオールトランス構造をとるなど、興味深い構造上の特徴が明らかにされている。また、一連のオリゴ（1,1-シロール）類の吸収スペクトルを解析し、電子供与性の高いポリシラン $\sigma$ 結合主鎖と、電子受容性の高いシロールの間の相互作用の様式を明らかにした。

以上の成果は本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有していることを示している。したがって、菅野研一郎提出の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。